

強磁性金属ガラスの作製と圧粉磁心への応用

著者	小柴 寿人
号	3025
発行年	2002
URL	http://hdl.handle.net/10097/8297

	こ	しば	ひさ	と
氏	名	小	柴	寿 人
授 与 学 位		博	士 (工学)	
学 位 授 与 年 月 日		平	成 13 年 9 月 12 日	
学 位 授 与 の 根 拠 法 規		学	位 規 則 第 4 条 第 1 項	
研 究 科, 専 攻 の 名 称		東	北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 材 料 物 性 学 専 攻	
学 位 論 文 題 目		強	磁 性 金 属 ガ ラ ス の 作 製 と 圧 粉 磁 心 へ の 応 用	
指 導 教 官		東	北 大 学 教 授 井 上 明 久	
論 文 審 査 委 員	主 査	東	北 大 学 教 授 井 上 明 久	東 北 大 学 教 授 渡 辺 龍 三
		東	北 大 学 教 授 岡 田 益 男	

論文内容要旨

非晶質合金は高強度、高耐食性、優れた軟磁気特性等の工業的に重要な特性を有し、中でも、Fe 基及び Co 基の強磁性非晶質合金は結晶材料を凌駕する優れた軟磁気特性を示すことから、柱状トランス、オーディオ用磁気ヘッド等種々の用途に実用化されてきた。しかしながら、これらの合金を作製するためには 10^6K/s の超急冷速度が必要とされるため、得られる材料形状は薄帯、微粉末、細線等の肉薄小物形状に限られていた。このような形状的制約を取り除く強磁性金属ガラスの出現は工業的に大きな影響を与えるものと期待されているが、ガラス形成能、磁気特性に関する知見は少なく、その詳細は明らかにされない部分が多い。この状況を反映するようにいまだ実用化された例は報告されていない。そこで、本研究では高い熱的安定性と良好な軟磁気特性を有する新たな強磁性金属ガラスを見出し、ガラス形成能、磁気特性の詳細を明らかにすることにより、その優位性と適性を見極め、実用材料としての応用の可能性を検証することを目的とした。

第 1 章は、「序論」である。従来の非晶質合金の特徴と課題、これらの用途をさらに拡張できる可能性を持つ金属ガラスの特徴と強磁性金属ガラスの必要性について概説した。さらに、強磁性金属ガラスの既往の研究を踏まえた上で、本研究に至った経緯、目的と意義について述べた。

第 2 章「実験方法」では、本研究で行った試料の作製方法、構造評価方法、および特性評価の方法について述べている。

本研究に用いた合金は、金属ガラスが作製された報告例のある Fe-M-B (M=IVa~VIa 族元素) 系、Fe-M-半金属系 (半金属=P, C, B, Si) および Co-M-B 系の 3 種類である。Fe-M-B 系及び Co-M-B 系合金の母合金は、原料に Fe、M 元素の 3N 以上の純度の金属とクリスタル B を用い、アーク溶解にて作製した。また、Fe-M-半金属系合金の母合金は、原料に 3N 以上の純度の Fe、M 元素、クリスタル B 及びクリスタル Si を用い、P と C については合金組成のずれを防ぐために、Fe-P、Fe-C のフェロアロイを用いて高周波加熱により作製した。薄帯試料、バルク試料、粉末試料は上記インゴットを用いて、それぞれ液体急冷単ロール法、銅鑄型鑄造法、および水アトマイズ法により作製した。また、粉末試料については結着樹脂、潤滑剤と混合した後、 $20\text{mm}\phi \times 12\text{mm}\phi \times 6.8\text{mm}$ の形状に成形し、磁心の特性についても評価した。試料の構造および組織の調査は X 線回折法、X 線散乱法、異常 X 線散乱法、光学顕微鏡、および透過型電子顕微鏡により行った。熱的安定性は示差走査熱量計 (DSC) により測定した。試料の磁気特性は飽和磁化、保磁力、透磁率、コア損失をそれぞれ振動試料型磁化測定機、直流磁化特性測定装置、インピーダンスアナライザー、B-H アナライザーを用いて測定した。

第3章「Fe 基および Co 基ガラス合金の熱的安定性と結晶化挙動」では、ガラス形成能と磁気特性に優れる新たな強磁性金属ガラスを見出すため、Fe 基および Co 基合金に着目し、組成探査の指針を得るため熱的安定性と結晶化挙動の関係を調査した。

その結果、Fe-M-B 系合金、Fe-M-(P,C,B,Si)系合金、Co-M-B 系合金(M=IVa, Va, VIa 属遷移元素)の3つの合金系に共通して、構成元素の原子サイズ比が大きく、且つ互いに大きな負の混合熱を有する組成で高い熱的安定性と広い過冷却液体域(ΔT_x)が得られた。さらに、ガラス状態の構造と初期析出相との構造の変化が大きな合金ほど熱的安定性が高く、広い ΔT_x が得られることから、このような高い熱的安定性はガラス状態から結晶化に伴う広範囲な原子配置の組み替えによって生じることが推察された。

熱的安定性の高い合金を得るためには、Fe-M-B 系合金では Fe-Hf-B 系合金、Fe-M-(P,C,B,Si)系合金では M 元素として Cr, Mo, Nb を含む合金が有効であり、また Co-M-B 系合金では 3 元共晶合金が効果的であることが明らかとなった。

第4章「Fe 基および Co 基強磁性金属ガラスの作製と特性」では、第3章で得られた知見をもとに、熱的安定性が高く、磁気特性に優れた新たな強磁性金属ガラスを見出すことを目的として、Fe-M-B 系合金、Fe-M-(P,C,B,Si)系合金および Co-M-B 系合金について、さらなる合金組成の検討を行った。

Fe-M-B(M=遷移元素)系金属ガラスにおいて、最も高い熱的安定性を有する Fe-Hf-B に着目し、組成探査を行ったところ、Fe 濃度が 70~84at.%, Hf 濃度が 4~12at.%, B 濃度が 8~20at.%の範囲でガラス遷移が認められた。Fe₇₉Hf₇B₁₄ 合金を基本組成として Fe を Co と Nb で置換することにより、ガラス遷移温度(T_g)が上昇し、60K を越える ΔT_x 、3A/m 以下の保磁力(H_c)、及び 1T を越える飽和磁化(I_s)が得られた。本合金系において最も熱的安定性と磁気特性に優れる合金は Fe₅₈Co₁₉Hf₇Nb₂B₁₄ 合金であり、 $I_s=1.18T$, $H_c=2.9A/m$, $T_g=817K$, $\Delta T_x=62K$ の特性を示した。

また、Fe-M-(P, C, B, Si)合金については、Fe₇₆Cr₂P_{9.23}C_{2.2}B_{7.7}Si_{2.87} 合金を基本として、半金属元素の中で、熱的安定性向上に最も効果的な元素である Si を他の元素に対して置換することにより、 T_g の高温側へのシフトと ΔT_x の増大が認められた。一方、磁気特性は Si の置換によってほとんど変化せず、 I_s , H_c , 透磁率、飽和磁歪はほぼ一定値を示した。最も ΔT_x の大きい Fe_{74.43}Cr_{1.96}P_{9.04}C_{2.16}B_{7.54}Si_{4.87} 合金において、 $I_s=1.29T$, $H_c=2.7A/m$, $T_g=784K$, $\Delta T_x=50K$ の特性が得られた。

Co-M-B(M=遷移元素)系金属ガラスについては、25at.%以上の B を含む 3 元共晶組成において、M 元素に V,Hf,Nb,Ta を用いた組成でガラス遷移が確認された。さらに、M 元素に Hf と Ta を用い、Co を Fe で 20at%置換した組成で、880K を越える T_g と 3A/m 以下の優れた軟磁気特性を示す合金が得られた。最も熱的安定性と磁気特性に優れる組成は Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} 合金であり、 $I_s=0.49T$, $H_c=0.68A/m$, $T_g=908K$, $\Delta T_x=72K$ の値を示した。

Fe₅₈Co₁₉Hf₇Nb₂B₁₄ 合金、Fe₇₆Cr₂P_{9.23}C_{2.2}B_{7.7}Si_{2.87} 合金および Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} 合金は、いずれも高い熱的安定性と広い ΔT_x を有し、さらに優れた軟磁気特性を示すことから、優れた軟磁気特性を示す強磁性バルクガラス合金が作製できると期待される。

第5章「Fe 基および Co 基強磁性バルク金属ガラスの作製と特性」では前章までに検討した Fe-M-B 系合金、Fe-M-(P,C,B,Si)系合金、Co-M-B 系合金の3つの合金系において、それぞれの合金系で最も熱的安定性と軟磁気特性に優れる Fe₅₈Co₁₉Hf₇Nb₂B₁₄、Fe_{74.43}Cr_{1.96}P_{9.04}C_{2.16}B_{7.54}Si_{4.87}、及び Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} 合金について、銅鋳型鋳造法によりバルク合金の作製を試み、強磁性バルク合金のガラス形成能、磁気特性の基本的性質について調査した。

その結果、銅鋳型鋳造法により、Fe₅₈Co₁₉Hf₇Nb₂B₁₄ 合金において長さ 3.5mm、直径 2mm、Fe_{74.43}Cr_{1.96}P_{9.04}C_{2.16}B_{7.54}Si_{4.87} において長さ 3.5mm、直径 1.5mm、Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} 合金において長さ 3.5mm、直径 2mm の円柱状バルクガラス合金が得られた。また、いずれの合金においても外径 6mm、内径 4mm、厚さ 1mm の円環状バルクガラス合金の作製が可能であった。

上記円環状バルクガラス合金は同組成の薄帯試料と同一の飽和磁化と薄帯試料を上回る軟磁気特性を示した。これは薄帯試料に比べてバルク試料が軟磁気特性に影響を及ぼす試料表面形状の影響を受けにくいこと、試料作製時の冷却速度が遅いことにより試料に残存する内部歪みが少ないためと考えられる。

さらに、 $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{19}\text{Hf}_7\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ 、 $\text{Fe}_{74.43}\text{Cr}_{1.96}\text{P}_{9.04}\text{C}_{2.16}\text{B}_{7.54}\text{Si}_{4.87}$ 円環状バルクガラス合金について交流磁化特性を測定したところ、50Hz～2kHz にわたり結晶質合金の代表的軟磁性合金であるセンダスト比べ高い透磁率と低損失を示した。これは上記金属ガラスがセンダストと同等な軟磁気特性を有し、且つ比抵抗がそれぞれセンダストに比べて2倍程度高いためであると考えられる。

以上の結果から、本研究で見出された3種類の強磁性金属ガラスは、バルクガラス合金を作製することができ、バルク形状においても優れた磁気特性を示すことが確認された。従来の非晶質合金に比べて形状の自由度が高まり、様々な形態へ拡張できる可能性を示している。

第6章「高いガラス形成能を有する強磁性金属ガラスの応用」では、前章までに得られた高いガラス形成能と優れた軟磁気特性を有する3つの強磁性バルク金属ガラスの磁気特性を整理し、その優位性と適正の見極めを行った。さらに、適切と思われる用途について実際に試作を行い、強磁性金属ガラスの実用材料としての可能性についても検証した。

本研究で作製したFe基バルク金属ガラスは、センダストおよびパーマロイと非常に近い磁気特性を示し、それらより高い比抵抗を有していることが明らかとなった。前述した合金の共通の用途で、且つ非晶質合金において実用化例のない圧粉磁心に着目し、水アトマイズ法により $\text{Fe}_{74.43}\text{Cr}_{1.96}\text{P}_{9.04}\text{C}_{2.16}\text{B}_{7.54}\text{Si}_{4.87}$ 合金粉末を作製したところ、平均粒径 $13\mu\text{m}$ の略球形のガラス単相粉末を腐食の影響なく作製することができた。本粉末は結着樹脂、潤滑剤と混合することにより、外径20mm、内径12mm、高さ6.8mmの圧粉磁心を室温にて成形することができた。得られた磁心は、1MHzまで一定の透磁率と従来用いられている圧粉磁心と同等の透磁率の直流重畳特性を示した。さらに本金属ガラス圧粉磁心は他材料を用いた磁心に比べ1/3以下の極めて低い損失を示すことが確認された。

第7章「総括」では、各章の結果を要約している。本研究で見出されたFe基、Co基金属ガラスの熱的安定性、磁気特性を総括し、圧粉磁心としての応用が可能であることを示した。

以上より、本研究において強磁性金属ガラスの特徴を明らかにすることにより、新たな用途への応用の可能性を見出すことができた。今回試作した圧粉磁心は従来にない低損失特性が得られることから、電源などの高性能化が可能となり、省エネ、省資源化に貢献できるものと考えられる。今後、強磁性金属ガラスに対する研究が進むことにより、圧粉磁心のみならず種々の電磁変換部品への応用が可能になるものと期待される。

論文審査結果の要旨

強磁性非晶質合金は結晶材料を凌駕する優れた軟磁気特性を有しており、その形状的制約を取り除く強磁性金属ガラスの出現は大きな工業的価値を生み出すものと予測される。しかしながら、強磁性金属ガラスのガラス形成能および、磁気特性の詳細は明らかにされていない部分が多く、磁性材料としての実用化例も報告されていない状況にある。

本論文は高いガラス形成能と優れた軟磁気特性を有する新たな強磁性金属ガラスを見出し、実用材料として応用できることを実証したものであり、全文7章よりなる。

第1章は、緒論であり、本研究の背景および目的と概要について述べている。

第2章は、実験方法について述べている。

第3章は、強磁性金属ガラスの合金探索の指針を得るため、Fe基およびCo基金属ガラス合金の熱的安定性と結晶化挙動の関係を調査した内容について述べている。Fe基およびCo基金属ガラスの熱的安定性にはガラス状態から結晶化に伴う広範囲な原子配置の組み替えが影響しており、構成元素の原子サイズ比が大きく、且つ互いに大きな負の混合熱を有する組成で高い熱的安定性と広い過冷却液体域が得られることを実証している。

第4章は、高い熱的安定性と優れた軟磁気特性を有するFe基およびCo基金属ガラスを探索した内容について述べている。Fe基合金では50K以上の過冷却液体域を有し、1.2Tの飽和磁化と3A/m以下の低保磁力を示す合金、Co基合金においては70Kを越える過冷却液体域と1A/m以下の低保磁力を示す合金を見出し、高い熱的安定性と優れた軟磁気特性を両立する合金の作製に成功している。

第5章は、Fe基およびCo基バルク金属ガラスのガラス形成能と磁気特性について述べている。 $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{19}\text{Hf}_7\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ 合金、 $\text{Fe}_{74.43}\text{Cr}_{1.96}\text{P}_{9.04}\text{C}_{2.16}\text{B}_{7.54}\text{Si}_{4.87}$ 合金、 $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$ 合金において、銅鋳型鋳造法により長さ3.5cm、1.5~2.0mmφのガラス単相バルク合金を作製することができ、バルク形状においても薄帯試料と同等以上の優れた軟磁気特性を示すことを明らかにしている。従来の非晶質合金に比べて形状の自由度が高まり、様々な形態へ拡張できる可能性を示している。

第6章では形状強磁性金属ガラスの磁気特性の特徴を整理し、実用材料としての応用の可能性について検証している。本研究で見出した $\text{Fe}_{74.43}\text{Cr}_{1.96}\text{P}_{9.04}\text{C}_{2.16}\text{B}_{7.54}\text{Si}_{4.87}$ 金属ガラスの粉末を圧粉磁心に用いることにより、市販品に比べ1/3以下の極めて低い損失を示す磁心の作製および実用化に成功している。

第7章は結論であり、各章の結果を要約している。

以上要するに本論文は、ガラス形成能と軟磁気特性に優れる新たな強磁性金属ガラスを見出し、その特徴を明らかにすることにより、従来にない低損失特性を示す圧粉磁心へ応用できることを示したものであり、材料物性学のみならず磁気工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。